



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q78557

MISHIMA, Setsuo, et al.

Appln. No.: 10/715,568

Group Art Unit: NOT YET ASSIGNED

Confirmation No.: NOT YET ASSIGNED

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: November 19, 2003

For: MARAGING STEEL AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

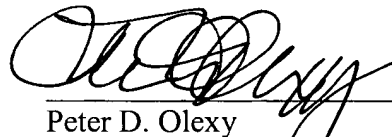
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,


Peter D. Olexy
Registration No. 24,513

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-335248
Japan 2003-031453

Date: January 12, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 7 日
Date of Application:

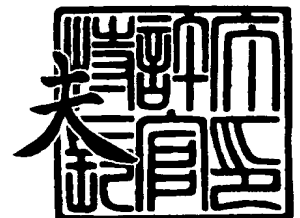
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 1 4 5 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 3 1 4 5 3]

出 願 人 日 立 金 属 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 YA02B11

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22C 38/00302

【発明者】

 【住所又は居所】 島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社
 安来工場内

 【氏名】 三嶋 節夫

【発明者】

 【住所又は居所】 島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社
 安来工場内

 【氏名】 高尾 秀実

【発明者】

 【住所又は居所】 島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社
 安来工場内

 【氏名】 原 顕一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 島根県安来市安来町 2 1 0 7 番地 2 日立金属株式会社
 冶金研究所内

 【氏名】 藤田 悦夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000005083

 【氏名又は名称】 日立金属株式会社

 【代表者】 本多 義弘

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010375

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マルエージング鋼の製造方法及びマルエージング鋼

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 真空再溶解用の消耗電極を製造し、該消耗電極を用いて、真空再溶解を行うTiを含有するマルエージング鋼の製造方法において、前記消耗電極にあらかじめMgを5ppm以上含有させることを特徴とするマルエージング鋼の製造方法。

【請求項 2】 真空再溶解用の消耗電極は、真空誘導溶解法で製造することを特徴とする請求項 1 に記載のマルエージング鋼の製造方法。

【請求項 3】 真空再溶解は真空アーク再溶解法であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のマルエージング鋼の製造方法。

【請求項 4】 真空再溶解した後、塑性加工により厚さ0.5mm以下の薄帯とすることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載のマルエージング鋼の製造方法。

【請求項 5】 少なくともMg:15ppm未満(0は含まず)、酸素:10ppm未満、窒素:15ppm未満、Ti:2.0%以下(0は含まず)を含有したマルエージング鋼であって、組織中の10 μ m以上の酸化物系非金属介在物の総個数に対して、前記酸化物系非金属介在物中の金属元素のうち、Alを85mass%以上含む10 μ m以上の酸化物系非金属介在物が70%未満であることを特徴とするマルエージング鋼。

【請求項 6】 請求項 5 に記載のマルエージング鋼は、酸化物系非金属介在物の最大長さが20 μ m以下であることを特徴とするマルエージング鋼。

【請求項 7】 請求項 5 または 6 に記載のマルエージング鋼は、窒化物系非金属介在物の最大長さが10 μ m以下であることを特徴とするマルエージング鋼。

【請求項 8】 請求項 5 乃至 7 の何れかに記載のマルエージング鋼は、Mg:15ppm未満(0は含まず)、酸素:10ppm未満、窒素:15ppm未満の化学組成に加えて、質量%で、C:0.01%以下、Ni:8.0~22.0%、Co:5.0~20.0%、Mo:2.0~9.0%、Ti:2.0%以下(0は含まず)、Al:1.7%以下、残部は実質的にFeからなることを特徴とするマルエージング鋼。

【請求項 9】 請求項 5 乃至 9 の何れかに記載のマルエージング鋼は、厚さ

が0.5mm以下の薄帯であることを特徴とするマルエージング鋼。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、マルエージング鋼の製造方法及びマルエージング鋼に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

マルエージング鋼は、2000MPa前後の非常に高い引張強さをもつため、高強度が要求される部材、例えば、ロケット用部品、遠心分離機部品、航空機部品、自動車エンジンの無段変速機用部品、金型、等種々の用途に使用されている。

このマルエージング鋼は、通常、強化元素として、Mo、Ti、を適量含んでおり、時効処理を行うことによって、 Ni_3Mo 、 Ni_3Ti 、 Fe_2Mo 等の金属間化合物を析出させて高強度を得ることのできる鋼である。このMoやTiを含んだマルエージング鋼の代表的な組成としては、質量%で18%Ni-8%Co-5%Mo-0.45%Ti-0.1%Al-bal.Feが挙げられる。

【0 0 0 3】

しかし、マルエージング鋼は、非常に高い引張強度が得られる一方、疲労強度に関しては必ずしも高くない。この疲労強度を劣化させる最大の要因に、TiNやTiCN等といった窒化物や炭窒化物の非金属介在物があり、この非金属介在物が鋼中で大きく成長してしまうと、非金属介在物を起点として疲労破壊を生じることになる。

そのため、一般的に鋼中に存在する非金属介在物を少なくするために、真空アーク再溶解(以下、VARと記す)法が用いられている。

【0 0 0 4】

このVAR法で製造されるマルエージング鋼は、均質(成分偏析が少ない)でしかも、非金属介在物の量が少なくなるといった利点を有するものである。

しかしながら、VAR法で製造するマルエージング鋼にも、比較的大きなTiNやTiCN等の窒化物や炭窒化物の非金属介在物が残留し、残留した大きな非金属介在物

は、VAR後に行う熱間鍛造、熱処理、熱間圧延、冷間圧延を行った後の素材中にもそのまま残留し、残留する大きな非金属介在物を起点とした疲労破壊を生じる原因となっていた。

この問題に対しては種々の提案がなされており、例えば特開2001-214212号（特許文献1参照）に、TiN系非金属介在物を含まない含Ti鋼用原材料を真空誘導炉で溶解し、鑄造して製造した含Ti鋼材を電極として真空アーク溶解法で再溶解するTiN系非金属介在物を微細にする含Ti鋼の製造方法がある。

【0005】

【特許文献1】 特開2001-214212号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、マルエージング鋼の清浄度を更に向上させる検討を行った。

上記の特開2001-214212号では、TiNやTiCNと言った窒化物系非金属介在物を含まない含Ti鋼用原材料を用いることでTiN系窒化物を微細にできることを特徴としている。このような原料自体の品質の管理は窒化物系非金属介在物を低減する一つの手段であるが、高品位な原料は必然的に高価な原料でありコストが大きいという問題がある。

また、TiN系非金属介在物が発生するのは溶解条件等にも依存するため原料の管理だけでは十分な問題解決とはなっていない。

【0007】

また実際にはマルエージング鋼中には窒化物系非金属介在物の他にも、酸化物系非金属介在物も確認されている。酸化物系非金属介在物は存在個数は少ないものの、比較的サイズの大きいもの、例えば直径で20 μ mを超えるものが確認される場合がある。

このような大きな酸化物系非金属介在物の存在は、TiN等の窒化物系非金属介在物と同様に材料の疲労強度等の機械特性に悪影響を及ぼすことが懸念される。

【0008】

窒化物や酸化物といったガス成分に起因する非金属介在物を低減する手法としてVAR等の真空再溶解法があるが、上述したようにVARの適用だけでは窒化物系や

酸化物系の非金属介在物の大きさの低減には限界があった。そのため、マルエージング鋼の非金属介在物の大きさの低減に対して飛躍的に効果がある新しいブレークスルー技術の開発が切望されている。

本発明の目的は、上記課題に鑑みマルエージング鋼中に残留する、非金属介在物の大きさを飛躍的に低減できるマルエージング鋼の製造方法と、これによって得られる新規のマルエージング鋼を提供することである。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、マルエージング鋼中のガス成分に起因する非金属介在物の溶解工程、精錬工程、再溶解工程での発生挙動と溶解成分中に存在する元素との因果関係を探求し、上記非金属介在物に対する、真空再溶解に使用する消耗電極中に存在させたMgの優れた非金属介在物の低減と微細化の効果を見だし、本発明に到達した。

【 0 0 1 0 】

即ち本発明は、真空再溶解用の消耗電極を製造し、該消耗電極を用いて、真空再溶解を行うTiを含有するマルエージング鋼の製造方法において、前記消耗電極にあらかじめMgを5ppm以上含有させるマルエージング鋼の製造方法である。

好ましくは、真空溶解用の消耗電極は、真空誘導溶解法で製造するマルエージング鋼の製造方法である。

更に好ましくは、上述の真空再溶解は真空アーク再溶解法であるマルエージング鋼の製造方法である。

また本発明は、上述した真空再溶解後に、塑性加工により厚さ0.5mm以下の薄帯とするマルエージング鋼の製造方法である。

【 0 0 1 1 】

また本発明は、少なくともMg:15ppm未満(0は含まず)、酸素:10ppm未満、窒素:15ppm未満、Ti:2.0%以下(0は含まず)を含有したマルエージング鋼であって、組織中の10 μ m以上の酸化物系非金属介在物の総個数に対して、前記酸化物系非金属介在物中の金属元素のうち、Alを85mass%以上含む10 μ m以上の酸化物系非金属介在物(以下、Alを85mass%以上含む酸化物系非金属介在物をアルミナ系の介在物

と言う)が70%未満であるマルエージング鋼である。

【 0 0 1 2 】

好ましくは、上述したマルエージング鋼は、酸化物系非金属介在物の最大長さが20 μ m以下であるマルエージング鋼である。

更に好ましくは、上述のマルエージング鋼は、窒化物系非金属介在物の最大長さが10 μ m以下であるマルエージング鋼である。

また上述した本発明のマルエージング鋼の好ましい化学組成は、マルエージング鋼は、Mg:15ppm未満(0は含まず)、酸素:10ppm未満、窒素:15ppm未満の化学組成に加えて、質量%で、C:0.01%以下、Ni:8.0~22.0%、Co:5.0~20.0%、Mo:2.0~9.0%、Ti:2.0%以下(0は含まず)、Al:1.7%以下、残部は実質的にFeからなるマルエージング鋼である。

また上述した本発明のマルエージング鋼は、厚さが0.5mm以下の薄帯であるマルエージング鋼である。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

本発明の最大の特徴は、VARや真空ESR等の真空再溶解に用いる消耗電極中に特定量のMgを添加したことにある。これらの消耗電極中にMgを添加することによる非金属介在物の低減あるいは微細化の効果は、以下に基づくものと推定している。

Mgを適量添加すると、消耗電極製造過程で溶解中に存在する酸素は、典型的な非金属介在物であるアルミナの起源となるAlよりも親和力の高いMgと結びついてMgOを主体とするMgO系非金属介在物を多く生成する。

そして、このMgO系非金属介在物の凝集性はアルミナより弱いため、電極中には極端に大きな酸化物系非金属介在物は少なくなる。なお、実際の酸化物系非金属介在物の形態としては、Al-Mg-O系(MgO \cdot Al₂O₃系)のスピネル系の介在物となることも多い。

また、凝集性の弱いMgOが多数形成することに伴い、MgOを核として窒化物や炭窒化物が生成することで消耗電極中における窒化物や炭窒化物が微細化する。

【 0 0 1 4 】

このような消耗電極に対して真空再溶解を適用すると、高温領域で揮発性元素であるMgの蒸発が起こり、MgOやスピネル系の介在物が分解され、酸素の気相および液相への拡散が起こる。つまり、MgOの分解により、酸化物の低減は促進されることになる。一部液相に拡散する酸素もあるが、この酸素によって新たに発生する酸化物系非金属介在物は多くなく結果として酸化物系非金属介在物は微細なものとなる。

一方、TiNやTiCNといった窒化物系非金属介在物もMgOを核として消耗電極中に微細に存在するため、再溶解中に窒化物系非金属介在物の熱分解も促進され、結果として窒化物系非金属介在物の微細化も達成される。

【 0 0 1 5 】

以上の推定される作用により、従来技術により得られたマルエージング鋼よりも著しく非金属介在物が低減かつ微細化されたマルエージング鋼を提供することが可能になる。

マルエージング鋼においては、TiやAlといった時効処理により微細な金属間化合物を形成し、析出することによって強化に寄与する元素を必要とする一方で、これらの元素は、非金属介在物を形成するという避けられない問題を抱えていた。

本発明により見いだされた、Mgを利用した製造技術の開発は、窒化物系及び酸化物系の両方に対する低減効果と微細化効果が両立できるという、極めて有効なブレークスルー技術である。

なお、本発明で真空再溶解とは真空排気を行いながら、再溶解を行うものである。

【 0 0 1 6 】

なお、本発明の製造方法において、消耗電極中にMgを5ppm以上含有させると規定した。これは、Mgを5ppm未満ではMg添加による非金属介在物の低減と微細化の効果が顕著に現れないためである。

望ましい消耗電極でのMg濃度の上限は、再溶解後の鋼塊または製品の靱性を考慮すると300ppm以下であり、5～250ppmであれば上記の効果が得られるので上限は250ppmとすると良い。

但し、揮発性の強いMgの添加は歩留が低く経済的でなく、またMgは真空再溶解で激しく蒸発し、操業を害するだけでなく鋼塊肌を悪くする場合があることからMg濃度の好ましい上限は200ppmとすると良い。より好ましい範囲は10～150ppmの範囲である。

【 0 0 1 7 】

本発明において、消耗電極の製造は真空誘導溶解法(以下、VIMと記す)の適用が望ましい。これは、ルツボ内の溶解原料を真空中で溶解するため、大気中の酸素、窒素と溶鋼との反応による鋼中の酸化物、窒炭化物の増加を避けられる点、酸素と活性なMgを安定して溶鋼中に添加するのに有利である点、原料から不可避免的に混入する酸素、窒素を除去できる機能を有している点を有しているからである。

特に、マルエージング鋼の場合では、活性なTiを含有しているため、溶湯と大気との接触はできる限り避けた方がよく、大気と遮断された環境中から消耗電極を製造可能なVIMの適用は最適である。

なお、同様の機能すなわち大気による溶鋼の汚染を防止でき、Mgを添加できる機能を有している溶解設備であればVIMの代わりとすることもできる。

【 0 0 1 8 】

真空再溶解法には真空アーク再溶解法の他に、電子ビーム再溶解法があるが、電子ビーム再溶解法はランニングコストが高いこと、高真空下でビームが照射される溶鋼表面温度が高く元素の選択的蒸発が起これば成分制御が難しいことがある。また真空エレクトロスラグ再溶解法は真空アーク再溶解法同様にMg添加の効果は得られるが、スラグによりMgの蒸発現象が抑制されるため、Mg添加効果が低減されることから、本発明において真空再溶解には真空アーク再溶解法が好ましい。

【 0 0 1 9 】

上述した方法により製造されたマルエージング鋼を、自動車エンジンの無段変速機用部品に適用する場合、熱間圧延や冷間圧延等の塑性加工により、0.5mm以下の薄帯とする。

この塑性加工によって、酸化物系の非金属介在物は真空再溶解後に行う塑性加

工等によって、破碎されたり伸展されさらには引き千切られた状態となって微細なものとするのが可能となる。例えば、Mg添加によって生成されたMgOや、真空再溶解時で生成するスピネル系の介在物凝集体も、熱間や冷間での塑性加工により分断し、微細化していく。

この塑性加工を組み合わせることで、高疲労強度を有する無段変速機用部品用マルエージング鋼薄帯として特に好適となる。

【 0 0 2 0 】

なお、より無段変速機用部品用マルエージング鋼薄帯に好適とするためには、真空再溶解後の鋼塊状態または熱間鍛造後の何れか若しくは両方で、1000～1300℃で少なくとも5時間以上の保持を行い、成分の偏析を軽減する均質化熱処理を適用すると良い。

均質化熱処理を施すと、成分偏析を更に低減できる。均質化熱処理の温度は、高温で長時間行うとより成分偏析は少なくなるが、保持温度が1300℃を超えると表面酸化が過度に促進してしまう。逆に1000℃より低いとその効果は低いため、1000℃～1300℃の範囲で行うと良い。

【 0 0 2 1 】

また、均質化熱処理の保持時間が5時間より短いと均質化の効果が低いため、保持時間は少なくとも5時間以上が良く、この均質化熱処理を施すと、特に成分偏析を起こし易いTi及びMoの成分偏析を、EPMAにて線分析した時、TiとMoそれぞれの最大値と最小値とを測定して、その比(最大値/最小値)を算出して1.3以下の範囲とすることができる。

【 0 0 2 2 】

上述したように、Mgを適量添加することで窒化物系非金属介在物を小さくすることが可能となる。この効果をより確実に得るには以下の方法が有効である。

- (1) 電極鋼塊製造時の凝固速度を高めること、
- (2) 電極鋼塊の窒素濃度を下げること、
- (3) 電極中に存在する窒化物や炭窒化物の非金属介在物の大きさを、最大で10 μ m以下に調整すること、

以上のような製造方法を単独若しくは幾つかを組合せて適用することが有効で

ある。

【 0 0 2 3 】

上述、説明する製造方法を適用したマルエージング鋼では、Mgの積極添加により、従来のマルエージング鋼では見られない特徴的な酸化物系非金属介在物の形態となり、窒化物や炭窒化物等の窒化物系非金属介在物も微細化される。

具体的には、非常に僅かではあり例えば電子顕微鏡観察でも容易に発見することはできないが、MgO単独の非金属介在物が存在したり、 $10\mu\text{m}$ 以上の酸化物系非金属介在物の総個数に対して、 $10\mu\text{m}$ 以上のアルミナ系の介在物が70%未満である。

【 0 0 2 4 】

これは、消耗電極製造時にMgを積極添加しないものでは、アルミナ系の介在物が約80%程度の確認できるが、本発明の製造方法を適用すると $10\mu\text{m}$ 以上の酸化物系非金属介在物の総個数に対して、 $10\mu\text{m}$ 以上のアルミナ系の介在物が70%未満である点で、非常に特徴的である。より好ましい範囲は $10\mu\text{m}$ 以上のアルミナ系の介在物が50%未満の範囲であり、更に好ましくは30%未満の範囲である。

なお、 $10\mu\text{m}$ 以上の酸化物系非金属介在物としているのは、この範囲が疲労強度に特に影響を及ぼす可能性のある大きさの非金属介在物であることと、余りに小さな非金属介在物は正確に個数の確認のするのが困難であるためである。

【 0 0 2 5 】

なお、本発明で言うアルミナ系の介在物とは、組織中の非金属介在物を例えばEDX(エネルギー分散型エックス線分析装置)で定性/定量分析を行った時、例えば図3、4に示すように非金属介在物を構成するガス成分のうち、O(酸素)ピークが主体となって検出され、O以外の検出された元素のうち、Alが85mass%以上となる非金属介在物を言う。

また、スピネル系の介在物とは、例えば図1、2に示すように、非金属介在物を構成するガス成分のうち、O(酸素)ピークが主体となって検出され、O以外の検出された元素のうち、Alが85mass%未満であり、Mgが検出される非金属介在物を言う。

なお、非金属介在物を分析する際には、例えば金属ブロック状の試験片を用い

る場合には、マトリックス(基地)の影響が大きく、マルエージング鋼の主成分が検出されるため、できることなら非金属介在物を抽出して分析するのが良い。但し、図1、3に示すように酸化物系介在物は球状のものが多いため、ポイント分析するより、ある程度の範囲をもってエリア分析するのが良い。

【0026】

また、上述の酸化物系非金属介在物の総個数に対するアルミナ系の介在物の割合に加えて、本発明の製造方法を適用したものでは、Mg添加量の調整や電極鋼塊の製造条件の調整に加えて、VIM、VAR等を組合せることで酸化物系非金属介在物の最大長さを $20\mu\text{m}$ 以下、窒化物系非金属介在物の最大長さが $10\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

酸化物系非金属介在物の最大長さが $20\mu\text{m}$ 以下とすると、疲労破壊の起点となる危険性も低減でき、高疲労強度を有する無段変速機用部品用マルエージング鋼薄帯として特に好適となる。

【0027】

窒化物系非金属介在物の最大長さも $10\mu\text{m}$ 以下とすると、更に疲労破壊の起点となる危険性も低減でき、高疲労強度を有する無段変速機用部品用マルエージング鋼薄帯として特に好適となる。なお、適正なMg添加、上述した電極鋼塊製造条件等を調整すれば、窒化物系非金属介在物の最大長さを $8\mu\text{m}$ 以下にすることもできる。

なお、本発明で言う最大長さとは、非金属介在物が酸化物系である場合、非金属介在物に外接する円の直径で評価し、この外接する円の直径を非金属介在物の最大の長さとして定義する。但し、窒化物系非金属介在物は矩形形状であるため、長辺aと短辺bを測定し、面積 $a \times b$ に相当する円の直径をその最大長さとする。

【0028】

次に、本発明のマルエージング鋼の組成範囲の限定理由について述べる。特に指定がない限り、質量%として示す。

先ずは、必須で規定するMg、O(酸素)、N(窒素)及びTiの限定理由から述べる。

Mgは、本発明で電極製造時に必須で添加されるもので、真空再溶解後のマルエージング鋼とした時にも必須成分として残留する。しかしながら、Mgが15ppm以

上残留すると、製品としてのマルエージング鋼や塑性加工を行う素材としてのマルエージング鋼として、Mgの過度の残留は靱性の点から好ましくなく、本発明の真空再溶解を適用してMgを15ppm未満まで低減させるのが良い。

そのためには、上述のように消耗電極中のMgの上限を250ppm以下に制御するのが良く、真空再溶解後のマルエージング鋼とした時に15ppm未満とすることが必要である。

【 0 0 2 9 】

O(酸素)は、酸化物系非金属介在物を形成するため、10ppm未満に制限する。Oが10ppm以上含有すると疲労強度が著しく低下するため、その含有量を10ppm未満にした。

N(窒素)は、窒化物や炭窒化物系非金属介在物を形成するため、15ppm未満に制限する。Nが15ppm以上含有すると疲労強度が著しく低下するため、その含有量を15ppm未満にした。

Tiは、時効処理により微細な金属間化合物を形成し、析出することによって強化に寄与する必要不可欠な元素であるが、その含有量が2.0%を越えて含有されると延性、靱性が劣化するため、Tiの含有量を2.0%以下とした。

【 0 0 3 0 】

次に、上記の化学組成に加えて、好ましい範囲として規定した成分限定理由について述べる。

Cは炭化物を形成し、金属間化合物の析出量を減少させて疲労強度を低下させるため本発明ではCの上限を0.01%以下とした。

Niは靱性の高い母相組織を形成させるためには不可欠の元素であるが、8.0%未満では靱性が劣化する。一方、22%を越えるとオーステナイトが安定化し、マルテンサイト組織を形成し難くなることから、Niは8.0～22.0%とした。

【 0 0 3 1 】

Coは、マトリックスであるマルテンサイト組織を安定性に大きく影響することなく、Moの固溶度を低下させることによってMoが微細な金属間化合物を形成して析出するのを促進することによって析出強化に寄与するが、その含有量が5.0%未満では必ずしも十分効果が得られず、また20.0%を越えると脆化する傾向がみら

れることから、Coの含有量は5.0～20.0%にした。

Moは時効処理により、微細な金属間化合物を形成し、マトリックスに析出することによって強化に寄与する元素であるが、その含有量が2.0%未満の場合その効果が少なく、また9.0%を越えて含有すると延性、靱性を劣化させるFe、Moを主要元素とする粗大析出物を形成しやすくなるため、Moの含有量を2.0～9.0%とした。

Alは、時効析出した強化に寄与するだけでなく、脱酸作用を持っているが、1.7%を越えて含有させると靱性が劣化することから、その含有量を1.7%以下とした。

【 0 0 3 2 】

なお、本発明ではこれら規定する元素以外は実質的にFeとしているが、例えばBは、結晶粒を微細化するのに有効な元素であるため、靱性が劣化させない程度の0.01%以下の範囲で含有させても良い。

また、不可避免的に含有する不純物元素は含有されるものである。このうち、Si、Mnは脆化をもたらす粗大な金属間化合物の析出を促進して延性、靱性を低下させたり、非金属介在物を形成して疲労強度を低下させるので、Si、Mn共に0.1%以下に、望ましくは0.05%以下とすれば良く、また、P、Sも粒界脆化させたり、非金属介在物を形成して疲労強度を低下させるので、0.01%以下とすると良い。

【 0 0 3 3 】

【実施例】

以下、実施例として更に詳しく本発明を説明する。

マルエージング鋼の代表成分に、Mg含有量を6通りに変化させたVAR溶解用の消耗電極をVIMで製造した。また比較材としてVIMでMg無添加の条件で製造した消耗電極も製造した。消耗電極にはそれぞれ鋳型寸法鋳型比は同一のものを使用した。(No.1～6)

VIMでは原料を精選し真空精錬を行ない、酸化物系非金属介在物と同様マルエージング鋼の疲労特性に有害な影響を及ぼすTiCN, TiNといったチタンの炭窒化物系非金属介在物の大きさを10 μ m以下に制御した。

制御の方法は、電極製造時の鋳型比は2.5とし、鋳造後鋳型の衝風冷却によっ

て凝固速度を高めた。なお、原料は窒素含有量が15ppmといった窒素含有量の低い原料を用いた。

【 0 0 3 4 】

これら炭窒化物のための処置に加えNi-Mg合金によるMgの添加を行ないVAR造塊に供する電極を製造した。

Mgの添加については、Ni-Mg, Fe-MgをはじめとするMg合金や金属Mgを溶鋼へ直接添加する方法があるが、今回は取り扱いが容易で、Mgの成分調整が容易なことからNi-Mg合金による添加を行った。

さらに、Mg添加による窒化物や炭窒化物への影響を明確にするため、窒素濃度を5ppmと10ppmに調整した消耗電極を6本(No.7~12)製造し、真空再溶解を行った。

【 0 0 3 5 】

これらVIMで製造した電極を同一条件の下でVARを用いて再溶解し、鋼塊を製造した。VARの鋳型はそれぞれ同一のものを扱い、真空度は1.3Pa、投入電流は鋼塊の定常部で6.5KAで溶解した。

VIMで製造した消耗電極及びその電極をVARにて真空再溶解して得られた鋼塊の化学組成を表1に示す。No7~No12がMg添加による窒化物や炭窒化物への影響を見たものである。なお、消耗電極は「電極」として、VAR後のものは「鋼塊」として示した。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

(mass%)												備考
No		C	Ni	Co	Mo	Ti	Al	N	O	Mg	Fe	
1	電極	0.004	18.2	9.5	4.9	0.45	0.11	0.0014	0.0005	0.0005	残部	本 発 明
	鋼塊	0.004	18.2	9.5	4.9	0.45	0.11	0.0007	0.0005	0.0001	残部	
2	電極	0.004	18.3	9.5	5.0	0.47	0.13	0.0010	0.0006	0.0009	残部	
	鋼塊	0.004	18.3	9.5	5.0	0.47	0.13	0.0008	0.0005	0.0001	残部	
3	電極	0.003	18.3	9.4	5.0	0.46	0.14	0.0013	0.0004	0.0014	残部	
	鋼塊	0.003	18.3	9.4	5.0	0.46	0.14	0.0007	0.0005	0.0002	残部	
4	電極	0.004	18.2	9.4	5.0	0.45	0.13	0.0011	0.0005	0.0020	残部	比 較 例
	鋼塊	0.004	18.2	9.4	5.0	0.45	0.13	0.0007	0.0004	0.0002	残部	
5	電極	0.004	18.2	9.4	5.0	0.49	0.12	0.0012	0.0008	0.0001	残部	
	鋼塊	0.004	18.2	9.4	5.0	0.49	0.12	0.0008	0.0005	0.0001	残部	
6	電極	0.004	18.3	9.5	4.9	0.45	0.13	0.0013	0.0007	0.0003	残部	
	鋼塊	0.004	18.3	9.5	4.9	0.45	0.13	0.0007	0.0005	0.0001	残部	
7	電極	0.005	18.4	9.2	5.5	0.44	0.13	0.0005	0.0005	0.0029	残部	本 発 明
	鋼塊	0.004	18.3	9.2	5.5	0.44	0.12	0.0005	0.0005	0.0005	残部	
8	電極	0.003	17.9	9.3	5.3	0.47	0.10	0.0005	0.0006	0.0008	残部	
	鋼塊	0.002	17.9	9.2	5.3	0.47	0.10	0.0005	0.0005	0.0001	残部	
9	電極	0.005	18.1	8.9	5.1	0.49	0.12	0.0010	0.0004	0.0048	残部	
	鋼塊	0.004	18.1	8.9	5.0	0.48	0.12	0.0009	0.0004	0.0011	残部	
10	電極	0.003	18.3	9.4	4.9	0.46	0.12	0.0010	0.0005	0.0017	残部	比 較 例
	鋼塊	0.003	18.3	9.5	5.0	0.46	0.11	0.0009	0.0004	0.0003	残部	
11	電極	0.005	18.3	9.2	5.1	0.46	0.13	0.0005	0.0006	0.0002	残部	
	鋼塊	0.004	18.3	9.2	5.0	0.45	0.13	0.0005	0.0004	0.0001	残部	
12	電極	0.004	18.0	9.3	5.3	0.44	0.12	0.0010	0.0004	0.0003	残部	
	鋼塊	0.003	18.1	9.2	5.3	0.44	0.13	0.0009	0.0003	0.0001	残部	

【0037】

得られたVAR後の鋼塊を1250℃×20時間のソーキングを行なった後、熱間鍛造

を行なって熱間鍛造品とした。

次に、これら材料に熱間圧延、820℃×1時間の溶体化処理、冷間圧延、820℃×1時間の溶体化処理と480℃×5時間の時効処理を行ない、厚み0.5mmのマルエージング鋼帯を製造した。

【 0 0 3 8 】

先ず、No.1～No.6のマルエージング鋼帯の両端部から横断試料を100g採取し、混酸溶液または臭素メタノール溶液等で溶解後、フィルターでろ過し、フィルター上の酸化物からなる残渣をSEMで観察を行ない、酸化物系非金属介在物の組成及びサイズを測定した。

これらの非金属介在物のサイズ測定にあたっては非金属介在物に外接する円の直径を非金属介在物の最大長さとした。この結果を表2に示す。

【 0 0 3 9 】

【表2】

No	10 μ m 以上のアルミナ系の介在物比率	酸化物系非金属介在物 最大長さ(μ m)	備 考
1	66.7%	16.0	本発明
2	16.7%	14.1	本発明
3	0%	12.8	本発明
4	0%	12.5	本発明
5	82.9%	22.4	比較例
6	73.5%	21.1	比較例

【 0 0 4 0 】

表2から、消耗電極Mgの値が5ppmを越えるたものではマルエージング鋼帯中には20 μ mを越える酸化物系非金属介在物がなくなり、電極Mg含有量が多くなるに従いその大きさが小さくなる傾向が伺える。

また、今回の評価で観察された酸化物系非金属介在物の組成は本発明によるものではスピネル系の介在物とMgOが主体となっており、表2中の10 μ m以上のアルミナ系の介在物以外の酸化物系非金属介在物は、殆どが前述のスピネル系の介在

物、MgOであった。比較例のものではアルミナ系の介在物を主体とするものであった。

図 1 にNo.1のマルエージング鋼塊中に見られたスピネル系の介在物の電子顕微鏡写真と、化学組成ピークを図 2 として示し、図 3 にNo.5のマルエージング鋼塊中に見られたアルミナ系の介在物の電子顕微鏡写真と、化学組成ピークを図 4 として示す。両者の間では、非金属介在物の種類や大きさが異なるのが良く分かる。

【 0 0 4 1 】

次に、No.7～No.12のマルエージング鋼帯の両端部から横断試料を100g採取し、混酸溶液または臭素メタノール溶液等で溶解後、フィルターでろ過し、フィルター上の酸化物物からなる残渣をSEMで観察を行ない、酸化物系非金属介在物のサイズを測定した。

さらに、窒化物や炭窒化物を詳細に評価するため10g採取して、混酸溶液または臭素メタノール溶液等で溶解後、フィルターのろ過面積を小さくして窒化物や炭窒化物の密集度をあげ、SEMで10000個の窒化物や炭窒化物を観察し最大のサイズを測定した。

窒化物等は矩形形状であるため、長辺aと短辺bを測定し、面積 $a \times b$ に相当する円の直径をその最大長さとした。なお、酸化物系非金属介在物は、上記同様に非金属介在物に外接する円の直径を非金属介在物の最大長さとした。測定結果を表 3 に示す。

【 0 0 4 2 】

【表 3】

No	電極 窒素 (ppm)	10 μ m 以上の アルミナ系 の介在物比率	酸化物系 非金属介在物 最大長さ(μ m)	窒化物系 非金属介在物 最大長さ(μ m)	備 考
7	5	0%	11.0	3.4	本発明
8	5	15%	14.1	4.3	本発明
9	10	0%	9.8	6.8	本発明
10	10	0%	10.6	7.1	本発明
11	5	85%	21.6	6.2	比較例
12	10	79%	23.2	10.7	比較例

【 0 0 4 3 】

表 3 から、酸化物に関しては、表 2 に示した No. 1～No. 6 の調査結果同様に消耗電極 Mg の値が 5ppm を越えるたものではマルエージング鋼帯中には 20 μ m を越える酸化物系非金属介在物がなくなっていることがわかる。また、表 3 中の 10 μ m 以上のアルミナ系の介在物以外の酸化物系非金属介在物は、殆どが前述のスピネル系の介在物、MgO であった。比較例のものではアルミナ系の介在物を主体とするものであった。

【 0 0 4 4 】

窒化物等の最大長さについては、電極窒素濃度 5ppm のとき、Mg 添加により窒化物等のサイズは 2～3 μ m 微細になり、電極窒素濃度 10ppm のとき、Mg 添加により窒化物等のサイズは 3～4 μ m 微細になっていることがわかる。

本発明 No. 8 の断面を SEM で観察し、断面中に見られた非金属介在物を図 5 に示す。この非金属介在物は窒化物系非金属介在物であり、非常に微細であることが分かる。

なお、No. 7～12 のマルエージング鋼帯の断面を EPMA にて Ti と Mo それぞれの最大値と最小値とを線分析し、その比(最大値/最小値)を算出したところ、全ての試料で偏析比が 1.3 以下となっていたのを確認した。

【 0 0 4 5 】

【発明の効果】

以上の結果から、本発明のマルエージング鋼は酸化物系非金属介在物を小さく、少なくすることができ、更に、TiCやTiCN等の窒化物系非金属介在物の大きさも小さくすることが可能であることも分かり、優れた疲労強度を有するものとなっていることが分かる。

本発明のマルエージング鋼の薄帯は、自動車エンジンの無段変速機用部品として最適である。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

スピネル系の介在物の一例を示す電子顕微鏡写真である。

【図 2】

スピネル系の介在物のエックス線分析結果を示す模式図である。

【図 3】

アルミナ系の介在物の一例を示す電子顕微鏡写真である。

【図 4】

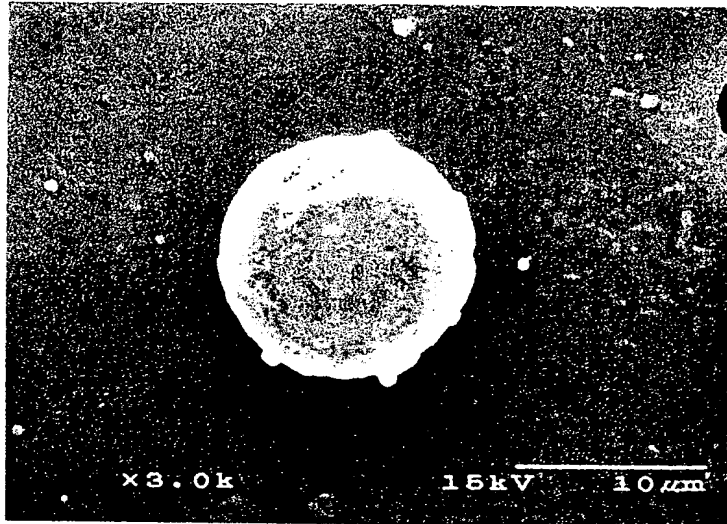
アルミナ系の介在物のエックス線分析結果を示す模式図である。

【図 5】

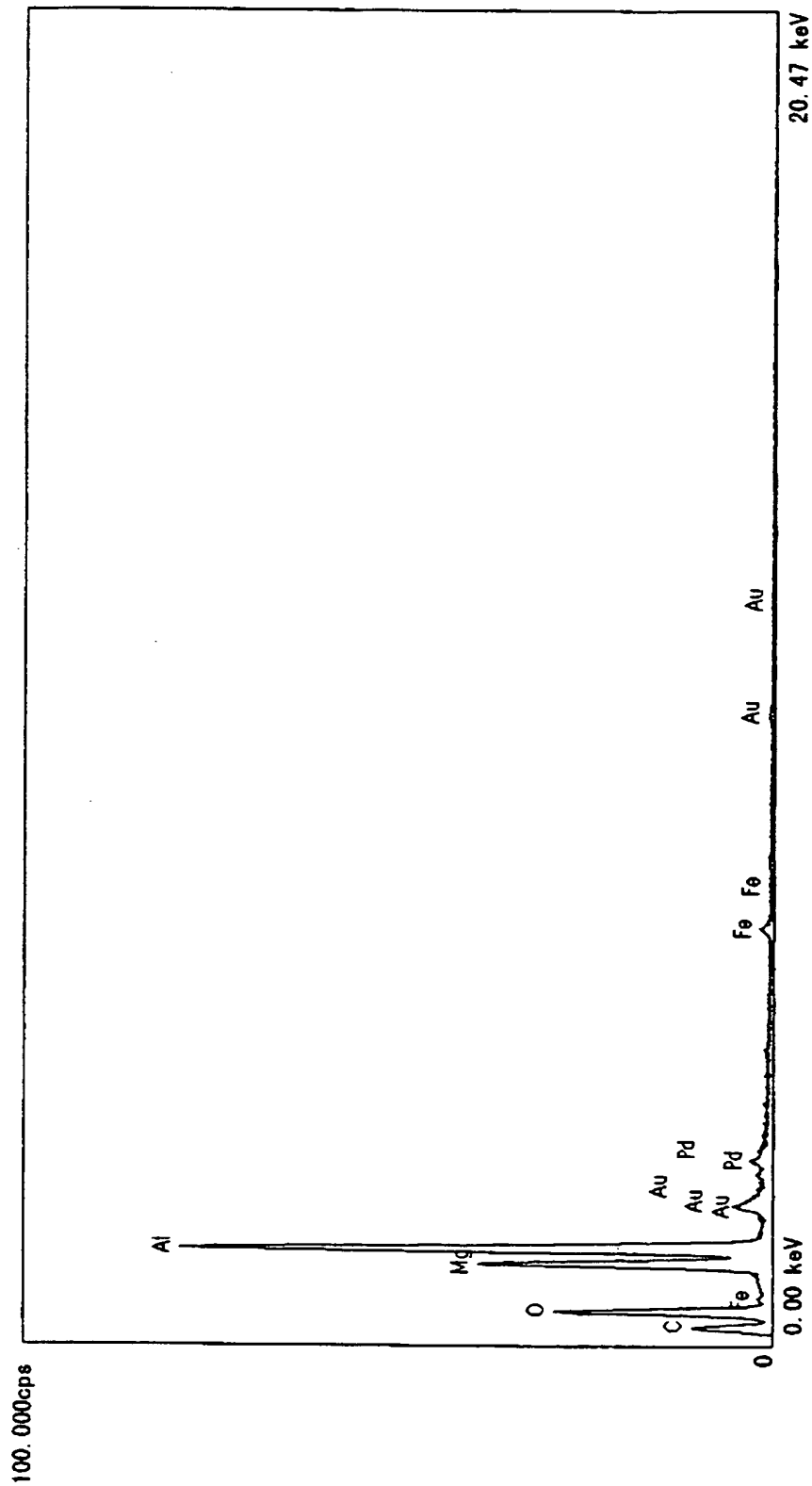
本発明のマルエージング鋼中に見られた非金属介在物の一例を示す電子顕微鏡写真である。

【書類名】 図面

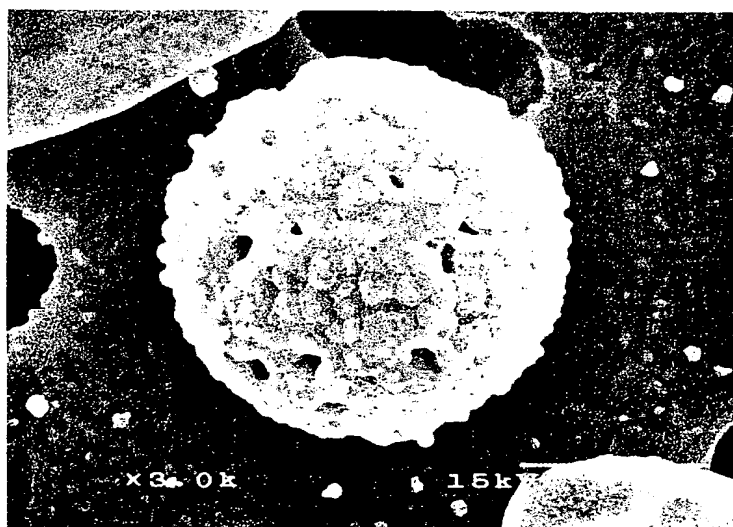
【図 1】



【図 2】

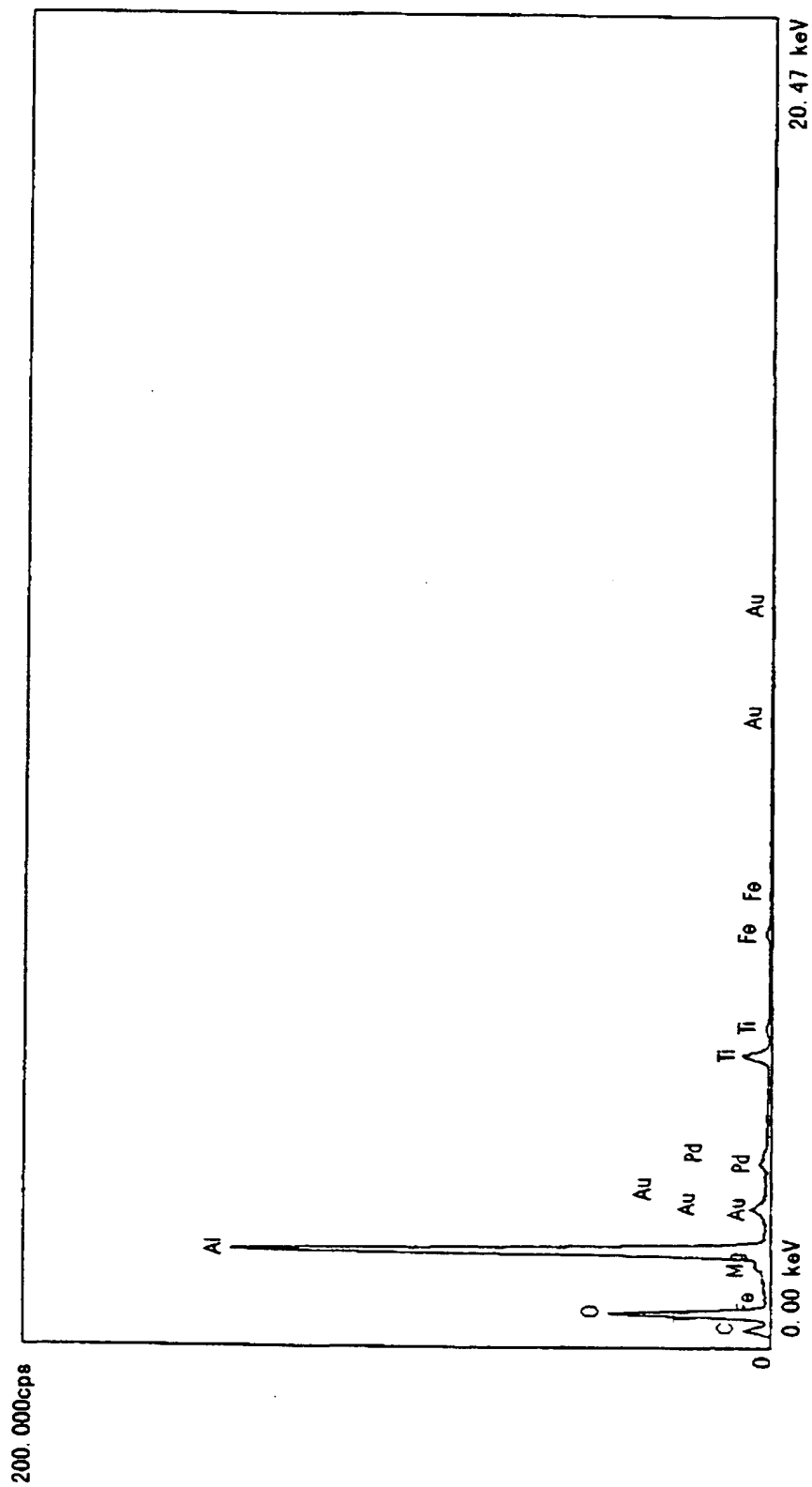


【図 3】

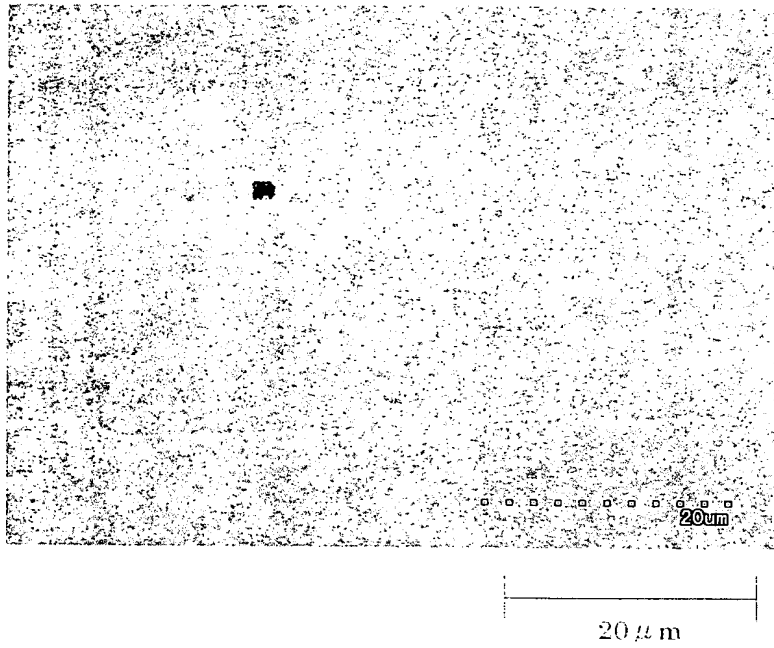


10 μ m

【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 マルエージング鋼中に残留する、非金属介在物の大きさを飛躍的に低減できるマルエージング鋼の製造方法と、これによって得られる新規のマルエージング鋼を提供する。

【解決手段】 真空再溶解用の消耗電極を製造し、該消耗電極を用いて、真空再溶解を行うTiを含有するマルエージング鋼の製造方法において、前記消耗電極にあらかじめMgを5ppm以上含有させるマルエージング鋼の製造方法であり、少なくともMg:15ppm未満(0は含まず)、酸素:10ppm未満、窒素:15ppm未満、Ti:2.0%以下(0は含まず)を含有したマルエージング鋼であって、組織中の10 μ m以上の酸化物系非金属介在物の総個数に対して、前記酸化物系非金属介在物中の金属元素のうち、Alを85mass%以上含む10 μ m以上の酸化物系非金属介在物が70%未満であるマルエージング鋼である。

【選択図】 図 5

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 3 1 4 5 3
受付番号	5 0 3 0 0 2 0 3 5 8 9
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 2 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 2月 7日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 3 1 4 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 0 8 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 0 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号
 氏 名 日立金属株式会社

2. 変更年月日 1 9 9 9 年 8 月 1 6 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号
 氏 名 日立金属株式会社